

Whole English-language Translation of Japanese Patent  
Application Laid-open No. Sho 62-59593

SPECIFICATION

1. TITLE OF THE INVENTION

METHOD FOR MANUFACTURING SINGLE CRYSTAL

2. SCOPE OF CLAIM FOR A PATENT

1. A method for manufacturing a single crystal by using a crucible and a heating apparatus for melting, into liquid, a solid crystal material in said crucible, the method comprising the steps of:

continuously changing a relative positional relationship between said heating apparatus and said crucible while feeding the solid crystal material into said crucible, thereby solidifying the melted crystal material in said crucible from below:

wherein the solid crystal material is fed to a vicinity of an inner wall of said crucible.

3. DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[Field of Industrial Application]

The present invention relates to a method for

manufacturing a single crystal, and particularly to an improvement of a method for manufacturing a long large-diameter single crystal by continuously feeding a crystal material at a rate which is equal to that of crystallization based upon weight.

[Prior Art]

Conventionally, as a method for manufacturing a single crystal, the Bridgman technique is generally well known. According to this technique, a platinum metal crucible which is preliminarily charged with a material is suspended and lowered at a given speed in an electric furnace having a predetermined temperature distribution. In this manner, crystallization starts in a lower end of the crucible, and a single crystal is grown. This technique is utilized to easily manufacture a large crystal such as a magnetic material in particular.

However, a disadvantage of this method lies in that compositional segregation of the grown crystal is large. This is because all the crystal material is cooled after being melted, and accordingly, compositions of a precipitated crystal and a remaining liquid of which boundary is a solid-liquid interface vary depending upon differences in precipitation temperature and solid weight of each compositional component.

In the case of a multicomponent crystal such as ferrite in particular, there is large compositional segregation between an upper portion and a lower portion of the crystal after manufactured, and there arises a large difference therebetween in physical property such as magnetic permeability.

In view of the above, in order to eliminate such disadvantage, the following improvement has been carried out.

According to this improved method, a solid crystal material is dropped and fed to a heated and melted liquid layer (hereinafter, referred to as a melt layer) at a rate which is equal to that of crystallization based upon weight.

In this manner, it has been expected that since the amount of each compositional component in the melt layer can be kept constant, a single crystal having small compositional segregation can be obtained.

However, the above improved method has a critical disadvantage that a large amount of platinum which constitutes the crucible is incorporated into a single crystal which is being grown. Accordingly, a high-quality single crystal cannot be obtained.

This is due to the following reasons:

First, the platinum which constitutes the crucible is normally dissolved into the melt layer as a platinum ion. However, the solid crystal material is at relatively considerably low temperatures. Accordingly, when the material is continuously dropped and fed into the melt layer, the temperature of a periphery of the material drops sharply, and as a result, platinum particles are precipitated.

In addition, since an outer wall of the crucible is heated, thermal convection is caused in the melt layer in a manner that the material rises in the vicinity of an inner wall having high temperatures, and that the material drops in a center portion of the crucible having relatively low temperatures.

Here, the precipitated platinum particles are heated and remelted. However, the periphery of the platinum particles precipitated in the vicinity of the center portion of the crucible is at low temperatures as compared with that of the platinum particles precipitated in the vicinity of the inner wall. Therefore, it requires more time to heat and melt the platinum particles precipitated in the vicinity of the center portion of the crucible.

Accordingly, the platinum particles precipitated in the vicinity of the center portion of the crucible are

carried into a solid-liquid interface by the thermal convection and incorporated into a single-crystal layer before they reach a melting temperature.

Further, since the above solid crystal material is generally dropped and fed to the vicinity of the center portion of the crucible, the material moves in a direction which accelerates the speed of the thermal convection. Therefore, since the amount of time for the platinum particles carried by the convection to reach the solid-liquid interface becomes smaller, a time period during which the platinum particles are heated also becomes shorter accordingly. Therefore, a large amount of the platinum particles which cannot be remelted are incorporated into the single crystal layer.

In view of these disadvantages of the conventional methods, it is an object of the present invention to provide a method for manufacturing a high-quality single crystal which is free of contamination by platinum, and which has small compositional segregation.

[Means for Solving the Problems]

According to the present invention, there is provided a method for manufacturing a single crystal by using a crucible and a heating apparatus for melting, into liquid, a solid crystal material in the crucible, the method

comprising the step of: continuously changing a relative positional relationship between the heating apparatus and the crucible while feeding the solid crystal material into the crucible, thereby solidifying the melted crystal material in the crucible from below: wherein the solid crystal material is fed to a vicinity of an inner wall of the crucible.

[Embodiment]

Next, an embodiment of the present invention will be described below with reference to the drawings.

Fig. 1 shows an apparatus for manufacturing a single crystal which is used for a method for manufacturing a single crystal in accordance with one embodiment of the present invention.

In Fig. 1, reference numeral 1 denotes a heating furnace. As shown in Fig. 2, this heating furnace 1 has a temperature distribution in which a temperature is at maximum at a center portion t in a vertical direction in the furnace, and in which the temperature becomes lower as the position becomes more distant from the center portion t in the vertical direction. In addition, a platinum metal crucible 2 enclosed by the heating furnace 1 contains therein a single-crystal layer b in a lower portion, a melt layer c in an upper portion, and a

solid-liquid interface a which is a boundary between the single-crystal layer b and the melt layer c. More specifically, the center portion t having a maximum temperature in the heating furnace 1 is a region in which the solid crystal material is melted into liquid, and corresponds to the melt layer c. The single-crystal layer b is grown by moving the crucible 2 downward at a predetermined speed.

A granular crystal material 3 is dropped from a material feeder 4 and fed to the melt layer c from above via a material feeding platinum pipe 5 at a rate which is equal to that of crystallization into the single-crystal layer b based upon weight. In this regard, according to the present invention, a lower end 6 of the material feeding platinum pipe 5 is formed into a bell-shaped double cylinder as shown in the figure or into a multifurcated cylinder (not shown) so that a drop opening 7 is positioned in the vicinity of an inner wall of the crucible 2. Accordingly, the granular crystal material 3 is dropped from the drop opening 7 and fed to the melt layer c in the vicinity of the inner wall of the crucible 2. During manufacture of the single crystal, the crucible 2 is simultaneously rotated and lowered by a crucible lifting and lowering apparatus 10 via a crucible support base 8

and a crucible support pipe 9. As a result, the solid crystal material 3 is fed to a circumference of a melt liquid surface in the crucible 2. The solid crystal material thus fed is melted into the melt layer. In this manner, a long crystal is obtained.

Especially when a Mn-Zn-ferrite single crystal is manufactured according to the above embodiment, a platinum density in the single crystal is substantially reduced to 20 piece/cm<sup>2</sup> as compared with a conventional case that a platinum density in the single crystal is approximately 100 piece/cm<sup>2</sup>. Further, a high-quality single crystal which is substantially free of compositional segregation in a single-crystal barrel portion is obtained.

[Advantageous Results of the Invention]

As set forth above, according to the present invention, when the single crystal is manufactured by the Bridgman technique, the drop opening of the lower end of the material feeding platinum pipe is appropriately formed, and the solid crystal material is dropped in the vicinity of the inner wall of the crucible, and fed to the melt layer. According to the present invention, while the platinum particles are precipitated because of the drop in temperature of the periphery of the solid crystal material which drops into the melt layer, it becomes possible to



quickly remelt the precipitated platinum particles because of the high-temperature inner wall, and to prevent the platinum from being mixed into the crystal.

Further, according to the present invention, drop motion of the solid crystal material toward the vicinity of the inner wall of the crucible counteracts the thermal convection moving upward in the vicinity of the inner wall, thus making it possible to reduce the convection speed. Accordingly, while the platinum particles are precipitated because of the drop in temperature of the periphery of the solid crystal material which drops into the melt layer, it becomes possible to delay the arrival of the precipitated platinum particles at the solid-liquid interface, and to prevent the platinum from being mixed into the crystal.

In this manner, according to the present invention, it becomes possible to provide a high-quality single crystal which is substantially free of contamination by the platinum, and which has small compositional segregation.

#### 4. BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a cross-sectional view showing an apparatus for manufacturing a single crystal which is used for a

method for manufacturing a single crystal in accordance with one embodiment of the present invention.

Fig. 2 is a diagram showing a temperature distribution in a heating furnace of Fig. 1 in a vertical direction.

- 1 ... Heating Furnace
- 2 ... Platinum Liquid Crucible
- 3 ... Granular Crystal Material
- a ... Solid-liquid Interface
- b ... Single-crystal Layer
- c ... Melt Layer

特開昭6 2－5 9 5 9 3 Drawing

FIG. 2

位置 POSITION

温度 TEMPERATURE

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)3月16日

C 30 B 11/08  
// H 01 L 21/188518-4G  
7739-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 単結晶製造方法

⑯ 特 願 昭60-197724

⑰ 出 願 昭60(1985)9月9日

⑱ 発 明 者 鈴木 孝 幸 茨城県筑波郡谷田部町大字花島新田字北原28番1 東北金  
属工業株式会社内  
⑲ 出 願 人 東北金属工業株式会社 仙台市郡山6丁目7番1号  
⑳ 代 理 人 弁理士 芦 田 坦 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

単結晶製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. るつぼと、該るつぼ内の固体結晶原料を融液にするための加熱装置とを用い、前記るつぼ内に前記固体結晶原料を供給しながら、前記加熱装置及び前記るつぼの相対的位置関係を連続的に変えることによって、該るつぼ内の融液化した前記結晶原料を下方から凝固させて単結晶を製造する方法において、前記るつぼ内への前記固体結晶原料の供給を該るつぼの内壁近傍に対して行なうことを特徴とする単結晶製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は単結晶の製造方法に関し、特に結晶化する重量と同量の結晶材料を連続的に供給して長

尺、大口径結晶を得る単結晶の製造方法の改良に関するものである。

## 〔従来技術〕

従来、単結晶を製造する方法としては、一般にブリッジマン法が知られている。この方法は、所定の温度分布を有する電気炉内に、原料をあらかじめ装填した白金族るつぼを吊るして一定の速度で下降することにより、るつぼ下端より結晶化させて単結晶を成長させ、特に磁性材料などの大型結晶を簡単に製造するのに利用されている。

しかし、この方法の欠点は、成長した結晶の組成偏析が大きいという点である。これは、結晶原料を一旦全部溶解させた後冷却するため、各組成成分の析出温度や固体重量の差異により、析出した結晶と残液の組成が固液界面を境に変化してしまうことに起因するものである。

特に、フェライトなどの多成分系の結晶では、作製後の結晶上部と下部との組成偏析は大きく、透磁率などの物理的特性に大きな相異が生じてしまうものであった。

そこで、このような欠点を除去するために、次なる改良が行なわれた。

この改良法は、加熱され融液化している層（以下、メルト層と称す）に、結晶化する重量と同量の固体結晶原料を、落下供給させるものである。

これにより、メルト層中の各組成成分の量を一定に保つことが可能であるから、組成偏析の少ない単結晶を得るものと期待された。

しかしながら、上記改良法では、るつぼの構成材料である白金が多量に、成長中の単結晶に取り込まれるという致命的な欠点が見い出され、高品質の単結晶を得ることができなかった。

この原因は、以下の理由によるものである。

まず、上記るつぼの構成材料である白金は、通常、白金イオンとしてメルト層中に溶出している。ところが、固体結晶原料は相対的にかなり温度が低いので、該原料がメルト層中に連続的に落下供給されると、該原料周囲で急激な温度低下を起し、その結果、白金粒子を析出させてしまうことになる。

とになる。従って、より多くの再溶解できない該白金粒子が、単結晶層に取り込まれてしまうことになる。

以上、これら従来方法の欠点を慮み、本発明は、白金の混入を除去した組成偏析の小さい、高品質の単結晶製造方法を提供することを目的とする。  
〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、るつぼと、該るつぼ内の固体結晶原料を融液にするための加熱装置とを用い、前記るつぼ内に前記固体結晶原料を供給しながら、前記加熱装置及び前記るつぼの相対的位置関係を連続的に変えることによって、該るつぼ内の融液化した前記結晶原料を下方から凝固させて単結晶を製造する方法において、前記るつぼ内への前記固体結晶原料の供給を該るつぼの内壁近傍に対して行なうことを特徴とする方法を採用している。

〔実施例〕

次に本発明の実施例について図面を参照して説明する。

第1図は、本発明の一実施例による単結晶製造

一方、上記るつぼは、その外壁周囲を加熱される構成となっている。よって、メルト層は、温度の高い内壁近傍で上昇し、比較的温度の低いるつぼの中央部で下降する、熱対流運動を起している。

さて、前述の析出した白金粒子は、再び加熱され熔融するのであるが、るつぼの中央部付近で析出した白金粒子は、該内壁近傍で析出した白金粒子に比べ、周辺温度が低いので、熔融されるには、加熱時間をより多く要する。

従って、るつぼの中央付近で析出する白金粒子は、熔融温度に達しないうちに、上記熱対流運動により、固液界面に運ばれてしまい、そして、単結晶層に取り込まれてしまうことになる。

さらに、前述の固体結晶原料は、一般に、るつぼの中央部付近に落下供給されるため、上記熱対流運動の速度を加速する方向に働くことになる。よって、該対流により運ばれる白金粒子の固液界面への到達時間は、より短縮されるので、該白金粒子に対する加熱時間も、その分、短縮されるこ

方法に用いる単結晶製造装置が示されている。

第1図において、1は加熱炉である。この加熱炉1は、第2図に示すように、炉内上下方向位置の中央部 $\alpha$ で最高温度となり、該中央部 $\alpha$ から上下方向に離れるに従って温度が下る温度分布を有している。また、加熱炉1に囲まれた白金族るつぼ2は、固液界面 $a$ を境いに下方に単結晶層 $b$ 、上方にメルト層 $c$ を有している。すなわち、加熱炉1の最高温度である中央部 $\alpha$ は、固体の結晶原料を熔融して融液にする位置であり、メルト層 $c$ と対応するものである。従って、るつぼ2を所定の速度で下方へ移動させることにより、単結晶層 $b$ を成長させるものである。

そこで、単結晶層 $b$ として結晶化する重量と同じ重量の顆粒状結晶原料3を原料供給装置4により、原料供給白金パイプ5を介して、メルト層 $c$ の上方からメルト層 $c$ へ落下供給させる。この際に、本発明では、原料供給白金パイプ5の下端部6を、図示する如く、2重筒のすえひろがり形状に成形し、或いは、複数に分枝させて（図示せず）、

るつぼ2の内壁近傍に落下口7が位置する構成としている。従って、顆粒状結晶原料3は落下口7から落下して、るつぼ2の内壁近傍のメルト層cに供給される。単結晶の製造中は、るつぼ2は、るつぼ支持台8及びるつぼ支持パイプ9を介して、るつぼ昇降装置10により回転されながら降下される。この結果、固体結晶原料3のるつぼ2内への供給は、メルト液面の周辺部に円周状に行なわれ、供給された固体結晶原料は溶融されメルトとなる。このようにして長尺結晶が得られる。

特に上記実施例に従って、Mn-Zn-フェライト単結晶を製造した場合、単結晶中への白金混入密度が、従来では約100個/cm<sup>2</sup>であるのに比較して、本発明では20個/cm<sup>2</sup>と激減し、さらに、組成偏析も、単結晶胴部では、ほとんどみられない高品質の単結晶を得られた。

#### 〔発明の効果〕

以上、説明したように、本発明は、ブリッジマン法で単結晶を製造するに際し、原料供給白金パイプの下端部の落下口を適宜成形して、るつぼの

内壁近傍に固体結晶原料を落下させ、メルト層に供給する。本発明ではメルト層の落下した固体結晶原料の周囲部での温度低下によって析出した白金粒子を、内壁近傍の高い温度により、すみやかに再溶融させることができ、結晶への白金混入をおさえることができる。

更に、本発明では、るつぼの内壁近傍への固体結晶原料の落下運動は、内壁近傍を上昇する熱対流運動を打ち消すべく作用するので、対流速度を減衰させることができる。従って、メルト層の落下した固体結晶原料の周囲部での温度低下によって析出した白金粒子の固液界面への到達を遅らせることができ、結晶への白金混入をおさえることができる。

よって、本発明は、白金混入の少ない、組成偏析の小さい、高品質の単結晶を提供することが可能である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例による単結晶製造方

法に用いる単結晶製造装置を示した断面図である。

第2図は、第1図の加熱炉内の上下方向の温度分布を示した図である。

1…加熱炉、2…白金液るつぼ、3…顆粒状結晶原料、a…固液界面、b…単結晶層、c…メルト層。

代理人 (7783) 弁理士 池田 憲保

